

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-020817

(43)Date of publication of application : **26.01.1999**

(51)Int.CI. **B41M 5/26**

C09B 45/14

G11B 7/24

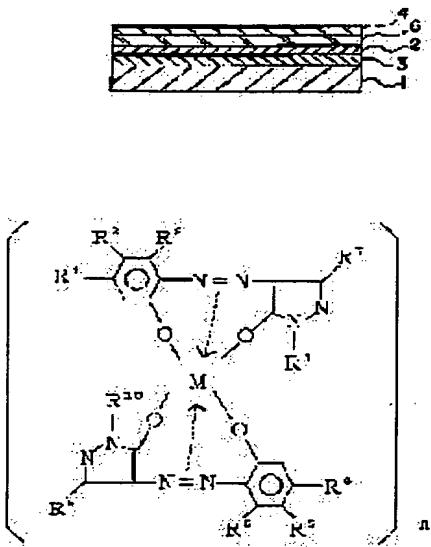
G11B 7/24

(21)Application number : **09-193189** (71)Applicant : **RICOH CO LTD
HODOGAYA CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **03.07.1997** (72)Inventor : **SATO TSUTOMU
UENO YASUNOBU
SUZUKI NOBUO**

(54) **LIGHT INFORMATION RECORDING MEDIUM**

(57)Abstract:



PROBLEM TO BE SOLVED: To perform a recording, reproducing by a laser beam of a specified wave length region wherein a high density recording is possible by containing at least one kind of specified compounds, in a recording layer.

SOLUTION: For this recording medium, a recording layer 2 is provided on a base plate 1 directly or by an under-coating layer 3, and in addition, a metal reflective layer 6 and a protective layer 4 are provided on the top when necessary. In the recording layer 2, at least one kind of compounds represented by a formula I, is contained. In this case, in the formula, M represents trivalent transition metals, R¹-R⁶ respectively represent hydrogen atom, halogen atom, an NO₂ group, an SO₂ NH₂ group, etc., R⁷, R⁸ respectively independently represent hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, R⁹, R¹⁰ respectively represent an alkyl group with the number of carbon atoms of 1-5, halogen atom, an NO₂ group, an SO₂ NH₂ group, etc., (n) represents an integer of 1-3, and Yⁿ⁺ represents a hydrogen ion, an alkali metal ion, and an ammonium ion, etc. By this method, a high reflectance even in the wave length region at 700 nm or lower, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The optical information record medium characterized by coming to contain at least one sort of the compound shown by the following general formula (I) in said recording layer in the optical information record medium which prepares a recording layer through a direct or under-coating layer on a substrate, and comes to prepare a metallic reflective layer and a protective layer on it if needed further.

General formula (I)

[Formula 1]

[Claim 2] The optical information record medium according to claim 1 with which said recording layer is characterized by consisting of at least one sort of the compound shown by said general formula (I), and a mixing layer with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680nm - 750nm.

[Claim 3] The optical information record medium according to claim 1 or 2 whose inside R9 and R10 of a formula the compound shown by said general formula (I) is the aryl group which is not permuted [a permutation or] in the alkyl group of a halogen atom, two NO(s), two SO₂NH(s), or carbon numbers 1-5 and whose M is what is shown by trivalent Cr, Co, or Fe.

[Claim 4] The optical information record medium according to claim 2 whose organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in said 680nm - 750nm is at least one sort of the cyanine dye of pentamethine, phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter.

[Claim 5] The optical information record medium according to claim 1 to 4 which is what

is recorded by the laser beam said whose recording layer is the wavelength of 630-720nm.

[Claim 6] The optical information record medium according to claim 1 to 5 whose metal of said metallic reflective layer is what uses at least one sort of gold, silver, and aluminum as a principal component.

[Claim 7] The optical information record medium according to claim 1 to 6 with which said protective layer consists of ultraviolet curing mold resin.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About an information record medium, by irradiating especially a light beam, this invention makes a record ingredient produce an optical change of permeability, a reflection factor, etc., and relates to the optical information record medium which can perform informational record and playback and can be added.

[0002]

[Description of the Prior Art] The oscillation wavelength of the laser used is in 770nm - 790nm, and the record medium consists of current postscript light type disc systems (WORM, CD-R) so that it can record and reproduce on the above-mentioned wavelength. From now on, in connection with buildup of amount of information, the flow to large-capacity-izing of a record medium is necessary, and it will also be indispensable that the laser wavelength used for record and playback in connection with its short-wavelength-izes. Although much proposals which used cyanine dye and phthalocyanine dye as record material are made as **** and a postscript light type disk for data, it excels in lightfastness and preservation stability, and the actual condition is that the record ingredient which can be recorded and reproduced is not yet developed in the optical pickup using laser 700nm or less.

[0003] The current CD-R disc system also consists of 770nm - 790nm which is the oscillation wavelength of the laser used so that it can record and reproduce. Short-wavelength-izing has large-capacity-izing and indispensable laser wavelength like [this system] the above. Playback is possible even if it has coated aluminum on the irregularity of the substrate itself, and, as for this point, current CD, and CD-ROM, future and laser wavelength is short-wavelength-ized, since the wavelength dependency of the reflection factor of aluminum is small. However, since [by which a high reflection

factor is obtained from the optical constant and a thickness configuration at 770nm - 790nm using the coloring matter which, as for CD-R, has the maximum absorption wavelength at 690nm - 730nm at a recording layer] appearance setting out has been carried out, in a wavelength region 700nm or less, a reflection factor is very low, and it cannot respond to short wavelengthization of laser wavelength, but the information currently recorded and reproduced by the current CD-R system serves as an unrepeatable situation in a future system. As a CD-R, although much proposals which used cyanine dye/metallic reflective layer, phthalocyanine dye, or azo metal chelate coloring matter as record material are made, what gives solution to such a point is not yet found out until now.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention is made in view of the above situations. [applicable to the high density light disc system using the semiconductor laser which has oscillation wavelength in short wavelength compared with a system conventionally / above-mentioned] While the solubility over an organic solvent is high and offering the record ingredient excellent in lightfastness and preservation stability for optical information record media, it considers as the offering [can record and reproduce by the actual condition system, and] also in next-generation high density light disc system refreshable record ingredient for CD-R media object.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons by considering as the recording layer which uses coloring matter [****] as a principal component, as a result of repeating examination wholeheartedly By mixing with a header and the organic coloring matter further used considering this compound as a record ingredient for current CD-R, and using that it can apply to the high density light disc system using semiconductor laser with an oscillation wavelength of 700nm or less It came to complete a header and this invention for it being possible to obtain a high reflection factor also in a wavelength region 700nm or less.

[0006] That is, according to this invention, in the optical information record medium which prepares a recording layer through a direct or under-coating layer on a substrate, and comes to prepare a metallic reflective layer and a protective layer on it if needed further, the optical information record medium characterized by coming to contain at least one sort of the compound shown by the following general formula (I) in said recording layer is offered in the first place.

General formula (I)

[Formula 1]

The second is provided with the optical information record medium indicated in the first place [above-mentioned] said recording layer characterized by consisting of at least one sort of the compound shown by said general formula (I), and a mixing layer with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680nm - 750nm. The third is provided with the optical information record medium which the inside R9 and R10 of a formula is the aryl group which is not permuted [a permutation or] in the alkyl group of a halogen atom, two NO(s), two SO₂NH(s), or carbon numbers. 1-5, and the compound shown by said general formula (I) indicated to the above-mentioned first which is that M is indicated to be by trivalent Cr, Co, or Fe, or the second. The fourth is provided with the optical information record medium indicated to the above second whose organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in said 680nm - 750nm is at least one sort of the cyanine dye of pentamethine, phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter. The optical information record medium indicated to the above-mentioned first which is what is

recorded on the fifth by the laser beam said whose recording layer is the wavelength of 630·720nm · the fourth either is offered. The sixth is provided with the optical information record medium indicated to the above-mentioned first whose metal of said metallic reflective layer is what uses at least one sort of gold, silver, and aluminum as a principal component · the fifth either. The optical information record medium indicated to the above-mentioned first to which said protective layer is set to the seventh from ultraviolet curing mold resin · the sixth either is offered.

[0007] Since the optical information record medium of this invention prepared the recording layer which comes to contain at least one sort of the compound shown by said general formula (I), by the laser beam of a wavelength region 700nm or less, it can record and it can be reproduced. And at least one sort of the compound which becomes the thing excellent in lightfastness and preservation stability, and is further shown by said general formula (I), Since the recording layer set to 680·750nm from mixture with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength was prepared, even if it can use it as a CD-R in an actual condition system and moreover becomes a next-generation high density light disc system, it becomes what has possible reproducing the indicated information.

[0008]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained below at a detail. As mentioned above, recordable CD (CD-R) corresponding to compact disk (CD) specification is commercialized as an optical information record medium which has a reflecting layer on a substrate. This CD-R carries out record playback of the information by irradiating a laser beam with a wavelength of 770·830nm at a recording layer, making a recording layer cause physics or a chemical change, and detecting the reflected light in that case. Recently, development of the semiconductor laser of short wavelength progresses more, and the red semiconductor laser which is the wavelength of 630·680nm is put in practical use. It is possible to make a beam diameter smaller by short wavelength-ization of the laser for record playback, and the optical information record medium of high density becomes possible. This invention relates to the high density light information record medium using the record ingredient in which an account rec/play student is possible on the wavelength of 630·680nm.

[0009] The optical information record medium of this invention is characterized by containing at least one sort of the compound shown in the recording layer by said general formula (I). Said general formula (I) It sets. Independently R1·R6, respectively Hydrogen atom; fluorine, Two halogen atom;NO(s);SO₂NH₂ set; and methyl groups, such as chlorine, a bromine, and iodine, An ethyl group, n-propyl group, n-butyl, an

isobutyl radical, n-pentyl radical, The 1st class alkyl groups, such as a neopentyl radical, an isoamyl radical, and 2-methylbutyl radical, The alkyl group or alkoxy groups of carbon numbers 1-5, such as the 2nd class alkyl groups, such as isopropyl group, sec-butyl, 1-ethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, and 2-dimethyl propyl group, and tert-butyl, are expressed. [, such as the 3rd class alkyl group,] R7 and R8 express a hydrogen atom, a methyl group, or an ethyl group independently, respectively. Moreover, the alkyl group of the carbon numbers 1-5 which showed R9 and R10 in the above-mentioned example independently, respectively, By the alkyl group or alkoxy group of a halogen atom, two NO(s), two SO₂NH(s), or carbon numbers 1-5, the phenyl group which is not permuted [a permutation or], Aryl groups, such as a naphthyl group, are expressed and a solubility and optical property top has the desirable phenyl group which is not permuted [a permutation or] at the alkyl group of a halogen atom, two NO(s), two SO₂NH(s), and carbon numbers 1-5. M expresses trivalent transition metals, such as chromium, molybdenum, a tungsten, manganese, a rhenium, iron, a ruthenium, an osmium, cobalt, a rhodium, and iridium, and an optical property top has chromium, iron, and desirable cobalt. n expresses the integer of 1, 2, or 3. Moreover, Yn+ expresses the aliphatic series ammonium ion which is not permuted [alkali-metal ion such as a hydrogen ion, sodium, and a potassium, ammonium ion, a permutation, or] and alicycle group ammonium ion.

[0010] The example of the compound shown by said general formula (I) is shown in a table 1.

[0011]

[Table 1-(1)]

[0012]
[Table 1-(2)]

[0013] As a general synthesis method of a compound expressed with said general formula (I), a sodium nitrite is added, an aniline derivative is diazotized under existence of an acid, and a monoazo color is obtained by adding and carrying out coupling of the pyrazon derivative to this. A complex salt compound can be obtained by adding a metal salt among solvents, such as water or ethylene glycol, and carrying out heating

churning of the obtained monoazo color.

[0014] Moreover, in a recording layer, as described above, while record playback is possible in an actual condition system by using as a principal component at least one sort of compounds shown by said general formula (I), and mixture with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680-750nm, also in a next-generation system, only playback serves as a possible CD-R record medium. As coloring matter which has the maximum absorption wavelength in 680-750nm in this case, cyanine dye (especially cyanine dye of pentamethine), phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter are desirable.

[0015] As a desirable example of cyanine dye, what is shown by the following general formula (II) is mentioned.

[Formula 2]

Among a formula, in R21 and R22, the alkyl group of carbon numbers 1-3, and R23 and R24 express the alkyl group which is not permuted [the permutation of carbon numbers 1-6, or], and Z expresses an acid anion. In addition, condensation of the aromatic series ring may be carried out to other aromatic series rings, and it may be permuted by the alkyl group, the halogen atom, the alkoxy group, or the acyl group.

[0016] As a desirable example of phthalocyanine dye, the following general formula (III-1) or (III-2) the thing shown is mentioned.

[Formula 3]

M1 expresses among a formula the straight chain, branching, the alicyclic alkyl group, or the aryl group that may similarly be permuted of the carbon numbers 3-12 by which

X₅-X₈ may be permuted in nickel, Pd, Cu, Zn, Co, Mn, Fe, TiO, or VO, and R may be independently permuted in -OR or -SR of a permutation location alpha position, respectively. The substituent of the benzene rings other than X₅ - X₈ is a hydrogen atom or a halogen atom.

[0017]

[Formula 4]

As for M₂, X₉-X₁₂ independently Si, germanium, In, or Sn among a formula, respectively -OR or -SR of a permutation location alpha position R the straight chain, branching, the alicyclic alkyl group, or the aryl group that may similarly be permuted of the carbon numbers 3-12 which may be permuted Y₅ and Y₆ express -OSiR 25R26R27, -OCOR 25R26R27, or -OPOR 25R26R27, and R₂₅-R₂₇ express the alkyl group or aryl group of carbon numbers 1-10 independently, respectively. The substituent of the benzene rings other than X₉ - X₁₂ is a hydrogen atom or a halogen atom.

[0018] Moreover, as a desirable example of azo metal chelate coloring matter, one sort of the azo metal chelate compound of the azo system compound and metal which are shown by the following general formula (IV), or two sorts or more are mentioned, and nickel, Pt, Pd, Co, Cu, Zn, etc. are mentioned as a metaled desirable example.

[Formula 5]

A expresses among a formula the residue which becomes together with the carbon atom and nitrogen atom which it has combined, and forms heterocycle, and B expresses the residue which becomes together with two carbon atoms which it has combined, and forms a ring or heterocycle, and X expresses the radical which has active hydrogen.

[0019] the weight composition ratio in the case of using together at least one sort of

coloring matter shown by at least one sort of coloring matter shown by said general formula (I) of this invention, said general formula (III) - (IV) -- this invention coloring matter / [coloring matter of (II) - (IV)] =10 / 100 · 90/100 -- it is 40 / 100 · 20/100 preferably. Moreover, 500A · 5 micrometers of thickness of the recording layer at the time of using both coloring matter together are 1000A · 5000A preferably.

[0020] Next, the configuration of the record medium of this invention is described. Drawing 1 is drawing showing the example of lamination which can be applied to the record medium of this invention, and this is the example of a write once optical disk. On the substrate 1, a recording layer 2 is formed through the under-coating layer 3 if needed, and the protective layer 4 is formed further if needed. Moreover, the rebound ace court layer 5 can be formed in the bottom of a substrate 1 if needed. Drawing 2 is drawing showing the example of lamination another type which can be applied to the record medium of this invention, and this is the example of CD-R media. The reflecting layer 6 is formed on the recording layer 2 of the configuration of drawing 1. In addition, the record medium of this invention may be made into the lamination structure which could **** the recording layer (organic thin film layer) of a configuration of having been shown in drawing 1 and drawing 2 inside, and could make the Ayr sandwich structure sealed through other substrates and space, and was pasted up through the protective layer.

[0021] Next, the need property of configuration each class and its component are described.

1) As a need property of a substrate substrate, when performing record playback from a substrate side, it must be transparent to an activity laser beam, but it does not need to be transparent when performing record playback from a recording layer side. As a substrate ingredient, plastics, such as polyester, acrylic resin, a polyamide, polycarbonate resin, polyolefin resin, phenol resin, an epoxy resin, and polyimide, glass, a ceramic, or a metal can be used, for example. In addition, the pre format of the guide rail for tracking, an advice pit, an address signal, etc., etc. may be formed in the front face of a substrate.

[0022] 2) A recording layer recording layer produces a certain optical change by the exposure of a laser beam, and can record information by that change, in this recording layer, it is required for at least one sort of the compound shown by said general formula (I) to contain, and the compound shown by said general formula (I) in formation of a recording layer may be used in one sort or two sorts or more of combination. Furthermore, of course, these coloring matter can also be mixed, or laminated and used with other organic coloring matter and a metal, and metallic compounds because of

improvement in an optical property, record sensibility, and a signal property. As other organic coloring matter in this case, poly methine coloring matter, a naphthalocyanine system, a phthalocyanine system, a squarylium system, a crocodile NIUMU system, a pyrylium system, a naphthoquinone system, an anthraquinone (indanthrene) system, a xanthene system, a triphenylmethane color system, an azulene system, a tetrahydro choline system, a phenanthrene system, a TORIFENO thiazin system color, a metal complex compound, etc. are mentioned. Moreover, as a metal and an example of metallic compounds, In, Te, Bi, Se, Sb, germanium, Sn, aluminum, Be, TeO₂, SnO, As, Cd, etc. are mentioned, and each can be used with the gestalt of distributed mixing or a laminating. Furthermore, into the above-mentioned color, distributed mixing of a various ingredient or various silane coupling agents, such as polymeric materials, for example, ionomer resin, polyamide resin, vinyl system resin, naturally occurring polymers, silicone, and liquid rubber, etc. may be carried out, and it can use for the object of property amelioration together with a stabilizer (for example, transition metal complex), a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc.

[0023] The usual means, such as vacuum evaporationo, sputtering, CVD, or solvent spreading, can perform formation of a recording layer. When using the applying method, the above-mentioned color etc. can be dissolved in an organic solvent, and it can carry out with the coating method of common use, such as a spray, roller coating, dipping, or spin coating. Generally as an organic solvent used, alcohols, such as a methanol, ethanol, and isopropanol, Ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone Amides, such as N,N-dimethylacetamide and N,N-dimethylformamide Sulfoxides, such as dimethyl sulfoxide, a tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane, diethylether, and ethylene glycol monomethyl ether, Ester, such as methyl acetate and ethyl acetate, chloroform, a methylene chloride, Aliphatic series halocarbons, such as a dichloroethane, a carbon tetrachloride, and trichloroethane Hydrocarbons, such as Cellosolve, such as aromatic series, such as benzene, a xylene, monochlorobenzene, and a dichlorobenzene, or methoxy ethanol, and ethoxy ethanol, a hexane, a pentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, are mentioned. 100A - 10 micrometers 200A - 2000A is preferably suitable for the thickness of a recording layer.

[0024] 3) An under-coating layer under-coating layer is used for the purpose of formation of improvement in the preservation stability of the barrier to improvement, ** water, or gas of ** adhesive property etc., and ** recording layer, improvement in ** reflection factor, protection of the substrate from ** solvent, ** guide rail, an advice pit, and a pre format etc. As opposed to the object ** Polymeric materials, for example,

ionomer resin, a polyamide, Can use a various high molecular compound, various silane coupling agents, etc., such as vinyl system resin, natural resin, naturally occurring polymers, silicone, and liquid rubber, and the object of ** and ** is received. There is an inorganic compound, for example, SiO₂, MgF₂, SiO, TiO₂, ZnO, TiN, SiN, etc., in addition to the above-mentioned polymeric materials, and a metal or semimetal, for example, Zn, Cu, nickel, Cr, germanium, Se, Au, Ag, aluminum, etc., can be used further. Moreover, to the object of **, a metal, for example, aluminum, Au, Ag, etc., the organic thin film which has metallic luster, for example, methine dye, a xanthene system color, etc. can be used, and ultraviolet-rays hardening resin, heat-curing resin, thermoplastics, etc. can be used to the object of ** and **. 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are preferably suitable for the thickness of an under-coating layer.

[0025] 4) A metallic reflective layer metallic reflective layer can use a metal, semimetal, etc. from which a high reflection factor is obtained alone and which are hard to be corroded. As an example of an ingredient, Au, Ag, aluminum, Cr, nickel, Fe, Sn, etc. are mentioned, and Au, Ag, and aluminum are the most desirable from the point of a reflection factor and productivity. These metals and semimetal may be used independently and are good also as two or more sorts of alloys. Vacuum evaporation, sputtering, etc. are mentioned as a film forming method, and 50-5000A is 100-3000A preferably as thickness.

[0026] 5) A protective layer, a substrate side rebound ace court layer protective layer, or a substrate side rebound ace court layer is used for the purpose of improvement in the preservation stability of ** recording layer (reflective absorption layer) which protects ** recording layer (reflective absorption layer) from a blemish, dust, dirt, etc., improvement in ** reflection factor, etc. To these objects, the ingredient shown in the aforementioned under-coating layer can be used. Moreover, SiO, SiO₂, etc. can also be used as an inorganic material, and heat softening properties, such as polymethyl acrylate, a polycarbonate, an epoxy resin, polystyrene, polyester resin, vinyl resin, a cellulose, aliphatic hydrocarbon resin, natural rubber, styrene-butadiene resins, chloroprene rubber, a wax, an alkyd resin, drying oil, and rosin, and thermofusion nature resin can also be used as an organic material. The most desirable thing is ultraviolet-rays hardening resin excellent in productivity among the above-mentioned ingredients. 0.01-30-micrometer 0.05-10 micrometers are preferably suitable for the thickness of a protective layer or a substrate side rebound ace court layer.

[0027] The aforementioned under-coating layer, a protective layer, and a substrate surface rebound ace court layer can be made to contain a stabilizer, a dispersant, a flame retarder, lubricant, an antistatic agent, a surfactant, a plasticizer, etc. like the

case of a recording layer in this invention.

[0028]

[Example] although this invention is explained about an example below .. this invention .. it is not limited to these.

[0029] The example of reference (example of the synthetic approach of compound example No.7)

23.6g of hydrochloric acids is poured 35%, preparing and agitating a 15.4g 5-nitro-2-aminophenol in 150ml of water. 20ml of water and the water solution of 7.2g of sodium nitrites are added cooling at 10 degrees C or less. After agitating at this temperature for further 2 hours, sulfamic acid is made to decompose a superfluous nitrous acid, and diazonium liquid is prepared. Next, teaching and agitating 1-phenyl-3-methyl pyrazolone 18.1g, 20g of caustic alkali of sodium and 13.6g of sodium acetate are added 24%, and it dissolves in 150ml of water. Ice breaking is added into this, diazonium liquid is poured, keeping at 10 degrees C or less, and a coupling reaction is performed. It carried out after reaction termination and a ** exception, and the wet monoazo color was obtained.

[0030] Ethylene glycol 150ml is made to distribute a wet monoazo color, and the solution which dissolved 12g of chromium sulfates in 50ml of water at this is added. Caustic alkali of sodium adjusts PH to 10-11, it is made to react at 90-100 degrees C for about 10 hours, and a chromium complex salt color is obtained. The obtained chromium complex salt color was distributed in 200ml of water, and an ethylene glycol 100ml mixed solvent, dodecyl diethanolamine 15g was added, PH was adjusted to 6-7, and it was made to react at 60-70 degrees C for about 4 hours. After cooling, further, water was added and diluted and was carried out the ** exception. As for the obtained color, it is desirable to use it, washing by various solvents, recrystallization, or column chromatogram refining, since superfluous mineral salt and impurities, such as an amine, are contained.

[0031] On the injection-molding polycarbonate substrate with a thickness of 0.6mm which has example 1 depth of 1400A, a half-value width [of 0.35 micrometers], and a track pitch 1.0micrometer guide rail, spinner spreading of the methyl Cellosolve solution of compound example No.8 was carried out, the recording layer with a thickness of 700A was formed, and it considered as the record medium.

[0032] In two to example 5 example 1, the record medium of examples 2-5 was obtained like the example 1 instead of compound example No.8 except having used compound example No.10, No.11, No.15, and No.18.

[0033] The record medium for a comparison was obtained like the example 1 except having used the compound (formula V) shown below instead of compound example No.8

in example of comparison 1 example 1. The compound shown by the formula (V) is coloring matter currently used for CD-R.

[Formula 6]

[0034] <Assessment> It evaluated [reproducing characteristics / record and] including the light-proof test and the preservation test in the reflection factor list about the record medium of the examples 1-5 produced as mentioned above and the example 1 of a comparison. A result is shown in a table 2.

a <measuring method> .. ** record condition laser oscillation wavelength: .. 635nm record frequency: .. 85 degrees C, 85%RH, and 720-hour neglect : 3.75MHz record linear velocity : 3.0 m/sec** playback condition laser oscillation wavelength: .. 635nm playback power : continuation light scanning band width [of 0.5-0.7mW]: .. light-proof [light-proof / 30kHz** / test-condition] test : 40,000Lux, Xe light, and 20-hour continuous irradiation preservation test [0035]

[A table 4]

[0036] On an injection-molding polycarbonate substrate with a thickness of 0.6mm which has example 6 depth of 1400A, a half-value width [of 0.35 micrometers], and a track pitch 1.0micrometer guide rail Compound example No.1 A methylcyclohexane, 2-methoxyethanol, Spinner spreading of the liquid which dissolved in the mixed

solution of a methyl ethyl ketone and a tetrahydrofuran is carried out. The recording layer with a thickness of 800A was formed, subsequently to a it top, the reflecting layer of 2000A of gold was prepared by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, and it considered as the record medium.

[0037] In seven to example 12 example 6, the record medium of examples 7-12 was obtained like the example 6 except having used compound example No.7, No.9, No.12, No.13, No.17, and No.19 instead of compound example No.1, respectively.

[0038] The record medium of the example 2 of a comparison was obtained like the example 6 except having used the compound shown by said formula (V) used in the example 1 of a comparison instead of compound example No.1 as an organic thin film in example of comparison 2 example 6.

[0039] The record medium for a comparison was obtained like the example 6 except having used the compound shown by the following formula (VI) instead of compound example No.1 as an organic thin film in example of comparison 3 example 6. The compound shown by the formula (VI) is coloring matter currently used for CD-R.

[Formula 7]

[0040] An EFM signal is recorded, using and carrying out the tracking of the semiconductor laser light with an oscillation wavelength [of 635nm], and a beam diameter of 1.0 micrometers to the record medium of examples 6-12 and the examples 2 and 3 of a comparison (linear velocity 3.0 m/sec, the 0.4 micrometers of the shortest mark length), and it reproduces with the continuation light of the same laser (playback power 0.7mW and a playback wave were observed.). The result is shown in a table 3.

[0041]

[A table 3]

[0042] On an injection-molding polycarbonate substrate with a thickness of 1.2mm which has example 13 depth of 1000A, a half-value width [of 0.40 micrometers], and a track pitch 1.1micrometer guide rail Dissolve the compound shown by said formula (V), and compound example No.8 in the methylcyclohexane of a weight ratio (1/1), 2-methoxyethanol, a methyl ethyl ketone, and a tetrahydrofuran mixed solvent, and spinner spreading is carried out. The recording layer with a thickness of 1700A was formed, subsequently, the reflecting layer of 2000A of gold was formed by the spatter, the 5-micrometer protective layer was further prepared in the acrylic photopolymer on it, and the record medium was obtained.

[0043] In an example 14 and 15 examples 13, the record medium of examples 14 and 15 was obtained like the example 13 except having used compound example No.10 and No.15 instead of compound example No.8, respectively.

[0044] In an example 16 and 17 examples 13, the record medium of examples 16 and 17 was obtained like the example 13 except having used the compound shown by said formula (VI) instead of the compound which uses compound example No.11 and No.18 instead of compound example No.8, respectively, and is shown by said formula (V).

[0045] In the example 3 of a comparison, and four examples 13, the record medium of the examples 3 and 4 of a comparison was obtained like the example 13 except having used the recording layer only as the compound in which only the compound shown by said formula (V), respectively is shown by said formula (VI).

[0046] The EFM signal was recorded, using and carrying out the tracking of the semiconductor laser light with an oscillation wavelength [of 780nm], and a beam diameter of 1.6 micrometers to the record medium of examples 13-17 and the examples 3 and 4 of a comparison (linear velocity 1.4 m/sec), it reproduced with the continuation light of semiconductor laser with said laser and an oscillation wavelength [of 635nm], and a beam diameter of 1.0 micrometers, and the playback wave was observed. The result is shown in a table 4.

[0047]

[A table 4]

[0048]

[Effect of the Invention] Since the optical information record medium of claim 1 shall come to contain at least one sort of the compound shown by said general formula (I) in a recording layer and it has high optical absorption ability and light reflex nature in wavelength of 700nm or less, it can record and reproduce by the laser beam of the wavelength region 700nm or less in which high density record is possible, and, moreover, it is excellent in lightfastness and preservation stability.

[0049] Even if the optical information record medium of claim 2 can be used as a CD-R in at least one sort of the compound in which said recording layer is shown by said general formula (I), and an actual condition system since it shall be set to 680nm - 750nm from a mixing layer with the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength and it becomes a next-generation high density light disc system, it becomes possible to reproduce the recorded information.

[0050] The compound in which the optical information record medium of claim 3 is shown by said general formula (I) is [the inside R9 and R10 of a formula] the aryl group which is not permuted [a permutation or] in the alkyl group of a halogen atom, two NO(s), two SO₂HN(s), or carbon numbers 1-5, and since M shall be shown by trivalent Cr, Co, or Fe, solubility is high, and the effectiveness of becoming what was further excellent in the optical property is added.

[0051] It becomes recordable [the optical information record medium of claim 4 / the signal property of high definition / be / the organic coloring matter which has the maximum absorption wavelength in said 680nm - 750nm / at least one sort of the cyanine dye of pentamethine, phthalocyanine dye, and azo metal chelate coloring matter].

[0052] Since the optical recording medium of claim 5 is what is recorded by the laser beam whose recording layer is the wavelength of 630-720nm, compared with the optical recording medium corresponding to 770-830nm, a 1.6 to 1.8 times as many densification postscript mold optical recording medium as this is obtained.

[0053] Since the metal of said metallic reflective layer shall use at least one sort of gold, silver, and aluminum as a principal component, a raise in a reflection factor with sufficient productivity and CD-R media-ization of the optical information record medium of claim 6 are attained.

[0054] Since said protective layer shall consist of ultraviolet curing mold resin, media-ization with sufficient productivity of the optical information record medium of claim 7 which carried out protection stratification is attained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the example of lamination as a usual postscript mold optical recording medium which can be applied to the record medium of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the example of lamination as an object for CD-R which can be applied to the record medium of this invention.

[Description of Notations]

1 Substrate

2 Recording Layer

3 Under-Coating Layer

4 Protective Layer

5 Rebound Ace Court Layer

6 Metallic Reflective Layer

DRAWINGS

[Drawing 1]

[Drawing 2]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-20317

(43)公開日 平成11年(1999)1月26日

(51)Int.Cl.*

識別記号

F I

B 41 M 5/26

B 41 M 5/26

Y

C 09 B 45/14

C 09 B 45/14

D

G 11 B 7/24

5 1 6

G 11 B 7/24

5 1 6

5 3 8

5 3 8 E

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全13頁)

(21)出願番号

特願平9-193189

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71)出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72)発明者 佐藤 勉

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 植野 泰伸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

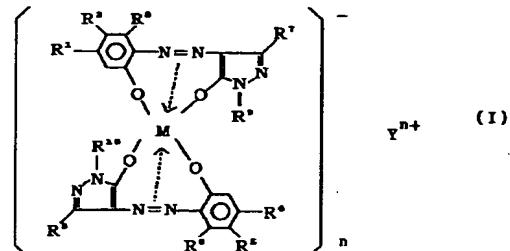
(54)【発明の名称】光情報記録媒体

(57)【要約】

【課題】従来の波長域より短波長に発振波長を有する半導体レーザーを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な耐光性、保存安定性に優れた光情報記録媒体、並びに現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生のみは可能な光情報記録媒体を提供する。

【解決手段】下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有してなる記録層又は該化合物と680~750nmに最大波長を有する有機色素との混合物からなる記録層を設ける。

【化1】

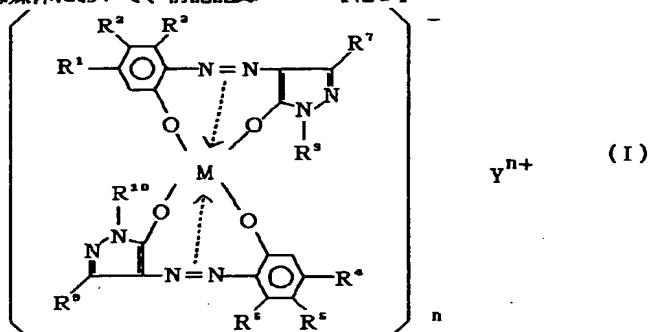


1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に必要に応じて、その上に金属反射層及び保護層を設けてなる光情報記録媒体において、前記記録層を設けてなる光情報記録媒体において、前記記録層*



【式中、M、R¹～R¹⁰、n及びYはそれぞれ以下のものを表す。】

M : 3価の遷移金属。

R¹～R⁶ : それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、NO₂基、SO₂NH₂基、又は

炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基。

R⁷、R⁸ : それぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基。

R⁹、R¹⁰ : それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、NO₂基、

SO₂NH₂基、又は炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基で

置換若しくは未置換のアリール基。

n : 1～3の整数。

Yⁿ⁺ : 水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオン。】

【請求項2】 前記記録層が、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と、680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなることを特徴とする請求項1に記載の光情報記録媒体。

【請求項3】 前記一般式(I)で示される化合物が、式中R⁹、R¹⁰がハロゲン原子、NO₂基、SO₂NH₂基、又は炭素数1～5のアルキル基で置換若しくは未置換のアリール基であり、且つMが3価のCr、Co又はFeで示されるものである請求項1又は2に記載の光情報記録媒体。

【請求項4】 前記680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素が、ベンタメチンのシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である請求項2に記載の光情報記録媒体。

【請求項5】 前記記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものである請求項1～4のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【請求項6】 前記金属反射層の金属が、金、銀及びアルミニウムの少なくとも1種を主成分とするものである請求項1～5のいずれかに記載の光情報記録媒体。

*【請求項7】 前記保護層が、紫外線硬化型樹脂からなる請求項1～6のいずれかに記載の光情報記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は情報記録媒体に関するものであって、特に光ビームを照射することにより、記録材料に透過率、反射率等の光学的な変化を生じさせ、情報の記録、再生を行ない、且つ追記が可能な光情報記録媒体に関するものである。

40 【0002】

【従来の技術】現在の追記光型ディスクシステム(WORM、CD-R)では、使用レーザの発振波長が770nm～790nmにあり、記録媒体は上記波長で記録、再生が可能のように構成されている。今後、情報量の増大に伴い記録媒体の大容量化への流れは必然であり、それに伴って、記録、再生に用いるレーザ波長が短波長化することも必須である。たゞ、データ用追記光型ディスクとして、シアニン色素やフタロシアニン色素を記録材として用いた数多くの提案がなされているが、耐光性、保存安定性に優れ、且つ700nm以下のレーザを用い

た光ピックアップで記録、再生が可能な記録材料は、未だ開発されていないのが現状である。

【0003】現在のCD-Rディスクシステムも、使用レーザの発振波長である770nm～790nmで、記録、再生が可能なように構成されている。このシステムも上記同様に、大容量化、レーザ波長が短波長化は必須である。この点、現在のCD及びCD-ROMは、基板自体の凹凸上にA1がコーティングしており、A1の反射率の波長依存性が小さいため、将来、レーザ波長が短波長化されても再生は可能である。しかしながら、CD-Rは記録層に690nm～730nmに最大吸収波長を有する色素を用い、その光学定数及び膜厚構成から770nm～790nmに高い反射率が得られる様設定してあるため、700nm以下の波長域では反射率は極めて低く、レーザ波長の短波長化に対応できず、現在のCD-Rシステムで記録、再生している情報が、将来のシステムでは再生出来ない事態となる。これまでCD-Rとして、シアニン色素／金属反射層、フタロシアニン色素又はアゾ金属キレート色素などを記録材として用いた数多くの提案がなされているが、このような点に解決を与えるものは未だ見出されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記のような状況に鑑みてなされたものであって、上記従来*

*システムに比べて、短波長に発振波長を有する半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能な、有機溶剤に対する溶解性が高く、耐光性、保存安定性に優れた光情報記録媒体用の記録材料を提供するとともに、現状システムで記録、再生が可能で且つ次世代の高密度光ディスクシステムにおいても再生可能なCD-R媒体用の記録材料を提供すること目的とする。

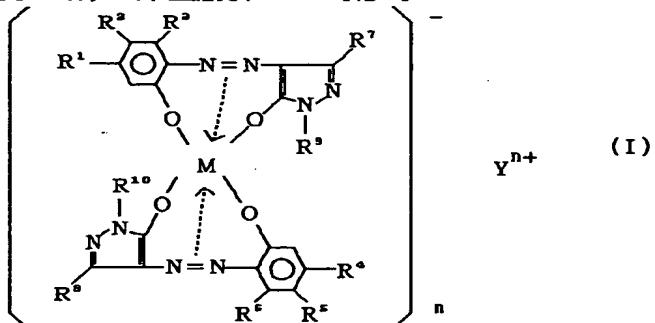
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定な色素を主成分とする記録層とすることにより、発振波長700nm以下の半導体レーザを用いる高密度光ディスクシステムに適用可能なことを見出し、更には本化合物を現在CD-R用記録材料として用いられている有機色素と混合して用いることにより、700nm以下の波長域にも高い反射率を得ることが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明によれば、第一に、基板上に直接又は下引き層を介して記録層を設け、更に必要に応じて、その上に金属反射層及び保護層を設けてなる光情報記録媒体において、前記記録層中に下記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有してなることを特徴とする光情報記録媒体が提供される。

一般式(I)

【化1】



[式中、M、R¹～R¹⁰、n及びYはそれぞれ以下のものを表す。

M : 3価の遷移金属。

R¹～R⁶ : それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、NO₂基、SO₂NH₂基、又は

炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基、

R⁷、R⁸ : それぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基、

R⁹、R¹⁰ : それぞれ独立に炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、NO₂基、

SO₂NH₂基、又は炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基で

置換若しくは未置換のアリール基、

n : 1～3の整数、

Yⁿ⁺ : 水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換若しくは未置換の脂肪族アンモニウムイオン又は脂環族アンモニウムイオン。]

第二に、前記記録層が、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と、680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなることを特徴とする上記第一に記載した光情報記録媒体が提供される。第三に、前記一般式(I)で示される化合物が、式中R⁹、R¹⁰がハロゲン原子、NO₂基、SO₂NH₂基、又は炭素数1～5のアルキル基で置換若しくは未置換のアリール基であり、且つMが3価のCr、Co又はFeで示されるものである上記第一又は第二に記載した光情報記録媒体が提供される。第四に、前記680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素がベンタメチルシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種である上記第二に記載した光情報記録媒体が提供される。第五に、前記記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものである上記第一～第四のいずれかに記載した光情報記録媒体が提供される。第六に、前記金属反射層の金属が金、銀及びアルミニウムの少なくとも1種を主成分とするものである上記第一～第五のいずれかに記載した光情報記録媒体が提供される。第七に、前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなる上記第一～第六のいずれかに記載した光情報記録媒体が提供される。

【0007】本発明の光情報記録媒体は、前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有してなる記録層を設けたことから、700nm以下の波長域のレーザ光で記録、再生が可能で、しかも耐光性且つ保存安定性に優れたものとなり、更に前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種と、680～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合物からなる記録層を設けたことから、現状システムでのCD-Rとして使用でき、しかも次世代の高密度光ディスクシステムとなても、記載された情報を再生することが可能なものとなる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。前述したように、基板上に反射層を有する光情報記録媒体として、コンパクトディスク(CD)規格に対応した記録可能なCD(CD-R)が商品化されている。このCD-Rは記録層に波長770～830nmのレーザ光を照射して、記録層に物理あるいは化学的な変化を起こさせ、その場合の反射光を検出することにより、情報を

記録再生するものである。最近、より短波長の半導体レーザの開発が進み、波長630～680nmの赤色半導体レーザが実用化されている。記録再生用レーザの短波長化によりビーム径をより小さくすることが可能で、高密度の光情報記録媒体が可能となる。本発明は、波長630～680nmで記録再生可能な記録材料を用いた高密度光情報記録媒体に関するものである。

【0009】本発明の光情報記録媒体は、その記録層に前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする。前記一般式(I)において、R¹～R⁶は、それぞれ独立に水素原子；フッ素、塩素、臭素、沃素等のハロゲン原子；NO₂基；SO₂NH₂基；及びメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ベンチル基、ネオベンチル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、等の1級アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基等の2級アルキル基、tert-ブチル基等の3級アルキル基等の炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基を表す。R⁷、R⁸はそれぞれ独立に水素原子、メチル基又はエチル基を表し、またR⁹、R¹⁰はそれぞれ独立に上記例で示した炭素数1～5のアルキル基、ハロゲン原子、NO₂基、SO₂NH₂基、又は炭素数1～5のアルキル基若しくはアルコキシ基で置換若しくは未置換のフェニル基、ナフチル基等のアリール基を表し、溶解性、光学特性上はハロゲン原子、NO₂基、SO₂NH₂基、炭素数1～5のアルキル基で置換又は未置換のフェニル基が好ましい。Mは、クロム、モリブデン、タンクステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム等の3価の遷移金属を表し、光学特性上はクロム、鉄、コバルトが好ましい。nは1、2又は3の整数を表す。また、Yⁿ⁺は、水素イオン、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、置換又は未置換の脂肪族アンモニウムイオン、脂環族アンモニウムイオンを表す。

【0010】前記一般式(I)で示される化合物の具体例を表1に示す。

【0011】

40 【表1-(1)】

| No. | R' | R" | R' | R" | R' | R" | R' | R" | R' | R" | M | Y |
|-----|----|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|-----|---|
| 1 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | H | H | pOMe-Ph | pOMe-Ph | Cr | N a |
| 2 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | H | H | Ph | Ph | F e | H ₂ C ₁₂ NH(C ₂ H ₅ OH) ₂ |
| 3 | H | NO ₂ | NO ₂ | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H | Ph | Ph | C o | NH ₄ |
| 4 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | H | H | SO ₂ NH ₂ | SO ₂ NH ₂ | C r | H ₂ CNH ₂ C ₄ H ₉ |
| 5 | H | Br | H | H | Br | H | H | H | pOMe-Ph | pOMe-Ph | F e | K |
| 6 | H | H | CH ₃ | H | H | CH ₃ | H | H | Ph | Ph | C r | H ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ NH |
| 7 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | Ph | Ph | C r | H ₂ C ₁₂ NH(C ₂ H ₅ OH) ₂ |
| 8 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | pOMe-Ph | pOMe-Ph | C o | N a |
| 9 | H | NO ₂ | NO ₂ | H | NO ₂ | NO ₂ | CH ₃ | CH ₃ | Ph | Ph | C r | H ₂ NC ₁₂ H ₆ OCH ₂ H ₁₁ |
| 10 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | pOMe-Ph | pOMe-Ph | R u | H ₂ C ₁₂ NH(C ₂ H ₅ COH) ₂ |

【0012】

* * 【表1-(2)】

| 番号 No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ | R ₄ | R _{5'} | R ₅ | R ₆ | R ₇ | R ₈ | R ₉ | R ₁₀ | M | Y |
|-----------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|---|--|
| 11 | H | Br | H | H | Br | H | CH ₃ | CH ₃ | mSO ₂ NH ₂ -Ph | mSO ₂ NH ₂ -Ph | Cr | K | |
| 12 | NO ₂ | H | CH ₃ | NO ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | CH ₃ | mSO ₂ NH ₂ -Ph | mSO ₂ NH ₂ -Ph | F | e | H ₃ N(CH ₃)(C ₄ H ₉) ₂ |
| 13 | NO ₂ | H | C ₄ H ₉ | NO ₂ | H | C ₄ H ₉ | CH ₃ | CH ₃ | mSO ₂ NH ₂ -Ph | mSO ₂ NH ₂ -Ph | Cr | | H ₃ C ₁₂ NH(C ₂ H ₅ OH) ₂ |
| 14 | H | SO ₂ NH ₂ | H | H | SO ₂ NH ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | pCH ₃ -Ph | pCH ₃ -Ph | Rh | | H ₃ N(C ₁ H ₄) ₂ NH |
| 15 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | mCl-Ph | Co | | H ₃ C ₁₂ NH(C ₂ H ₅ OH) ₂ |
| 16 | NO ₂ | H | CH ₃ | NO ₂ | H | CH ₃ | CH ₃ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | Cr | H ₃ N(CH ₃)(C ₄ H ₉) ₂ | |
| 17 | H | SO ₂ NH ₂ | H | H | SO ₂ NH ₂ | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | Ph | Ph | Mo | | H ₃ N(CH ₃)(C ₄ H ₉) ₂ |
| 18 | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | pOMe-Ph | pOMe-Ph | F | e | H ₃ C ₁₂ NH(C ₂ H ₅ OH) ₂ |
| 19 | H | NO ₂ | H | H | NO ₂ | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | Ph | Ph | Cr | | N _a |
| 20 | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | H | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | mNO ₂ -Ph | mNO ₂ -Ph | Co | | H ₃ N(CH ₃)(C ₄ H ₉) ₂ |

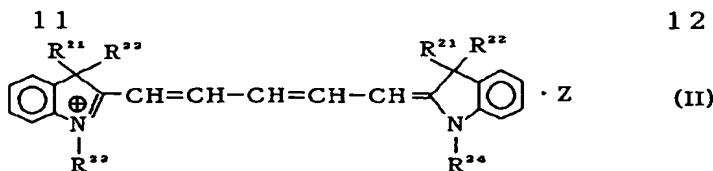
【0013】前記一般式(I)で表される化合物の一般的な合成法としては、アニリン誘導体を酸の存在下、亜硝酸ナトリウムを加えジアゾ化し、これにピラゾン誘導体を加えカップリングすることによりモノアゾ染料を得る。得られたモノアゾ染料を、水あるいはエチレングリコール等の溶媒中、金属塩を加え、加熱攪拌することにより錯塩化合物を得ることが出来る。

【0014】また、記録層においては、前記したように、前記一般式(I)で示される少なくとも1種の化合物と、680~750nmに最大吸収波長を有する有機*

* 色素との混合物を主成分とすることにより、現状システムで記録再生が可能であるとともに、次世代システムにおいても再生のみは可能なCD-R記録媒体となる。この場合の680~750nmに最大吸収波長を有する色素としては、シアニン色素(特にペンタメチルのシアニン色素)、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素が好ましい。

【0015】シアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(II)で示されるものが挙げられる。

【化2】

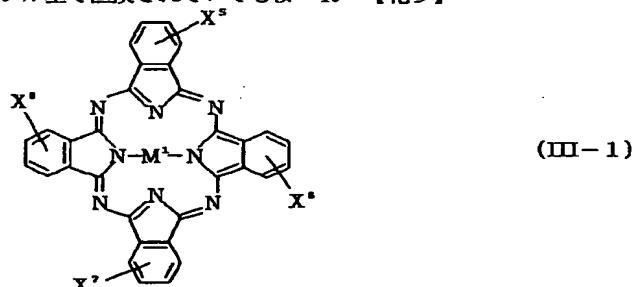


式中、R²¹、R²²は炭素数1～3のアルキル基、R²³、R²⁴は炭素数1～6の置換又は未置換のアルキル基、Zは酸アニオンを表わす。なお、芳香族環は他の芳香族環と縮合されていてもよく、また、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基又はアシリル基で置換されていてもよ*

*い。

【0016】フタロシアニン色素の好ましい例としては、下記一般式(III-1)若しくは(III-2)で示されるものが挙げられる。

【化3】

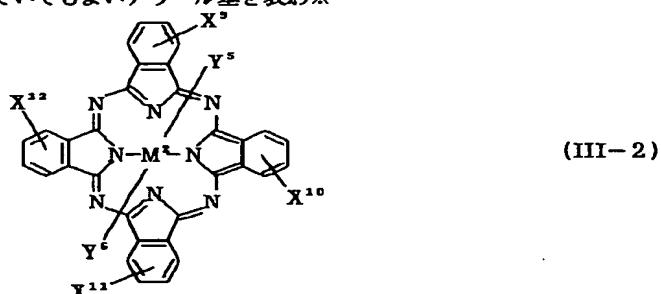


式中、M¹はNi、Pd、Cu、Zn、Co、Mn、Fe、TiO又はVOを、X⁵～X⁸はそれぞれ独立に置換位置α位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分歧若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を表わ※

※す。X⁵～X⁸以外のベンゼン環の置換基は水素原子又はハロゲン原子である。

【0017】

【化4】

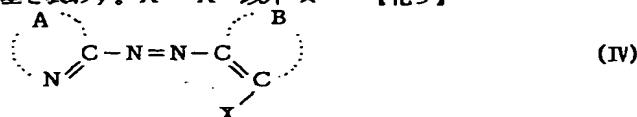


式中、M²は、Si、Ge、In、又はSnを、X⁹～X¹²はそれぞれ独立に置換位置α位の-OR又は-SRを、Rは置換されていてもよい炭素数3～12の直鎖、分歧若しくは脂環式アルキル基又は同じく置換されていてもよいアリール基を、Y⁵、Y⁶は-O-SiR²⁵R²⁶R²⁷、-OCOR²⁵R²⁶R²⁷、又は-OPO(R²⁵R²⁶R²⁷)₂を表わし、R²⁵～R²⁷はそれぞれ独立に炭素数1～10のアルキル基又はアリール基を表わす。X⁹～X¹²以外★

★のベンゼン環の置換基は、水素原子又はハロゲン原子である。

【0018】また、アゾ金属キレート色素の好ましい例としては、下記一般式(IV)で示されるアゾ系化合物と金属とのアゾ金属キレート化合物の1種又は2種以上が挙げられ、金属の好ましい例としては、Ni、Pt、Pd、Co、Cu、Znなどが挙げられる。

【化5】



式中、Aはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒にになって複素環を形成する残基を表わし、Bはそれ☆50

☆が結合している二つの炭素原子と一緒にになって芳香環又は複素環を形成する残基を表わし、またXは活性水素を

有する基を表わす。

【0019】本発明の前記一般式(I)で示される少なくとも1種の色素と前記一般式(III)～(IV)で示される少なくとも1種の色素と併用する場合の重量組成比は、本発明色素/[(II)～(IV) の色素] = 10 / 100～90 / 100、好ましくは40 / 100～20 / 100である。また、両色素を併用した場合の記録層の膜厚は500Å～5μm、好ましくは1000Å～5000Åである。

【0020】次に、本発明の記録媒体の構成について述べる。図1は、本発明の記録媒体に適用し得る層構成例を示す図で、これは追記型光ディスクの例である。基板1の上に、必要に応じて下引き層3を介して、記録層2を設け、更に必要に応じ保護層4が設けられている。また、必要に応じて基板1の下にハードコート層5を設けることができる。図2は、本発明の記録媒体に適用し得る別のタイプの層構成例を示す図で、これはCD-Rメディアの例である。図1の構成の記録層2の上に反射層6が設けられている。なお、本発明の記録媒体は、図1及び図2に示した構成の記録層(有機薄膜層)を内側にして、他の基板と空間を介して密封したエアーアンドイッチ構造にしてもよく、また保護層を介して接着した貼合せ構造にしてもよい。

【0021】次に、構成各層の必要特性及びその構成材料について述べる。

1) 基板

基板の必要特性としては、基板側より記録再生を行なう場合には使用レーザ光に対して透明でなければならないが、記録層側から記録再生を行なう場合は透明である必要はない。基板材料としては、例えばポリエチル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのアラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。なお、基板の表面にトラッキング用の案内溝や案内ピット、更にアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

【0022】2) 記録層

記録層はレーザ光の照射により何らかの光学的変化を生じさせその変化により情報を記録できるものであって、この記録層中には前記一般式(I)で示される化合物の少なくとも1種が含有されていることが必要で、記録層の形成に当たって前記一般式(I)で示される化合物を1種又は2種以上の組合せで用いてもよい。更に、これらの色素は光学特性、記録感度、信号特性の向上のため、他の有機色素及び金属、金属化合物と混合又は積層化して用いることも、もちろん可能である。この場合の他の有機色素としては、ポリメチン色素、ナフタロシアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、クロコニウム系、ビリリウム系、ナフトキノン系、アントラキノン(インダンスレン)系、キサンテン系、トリフェニ

10

20

30

40

50

ルメタン系、アズレン系、テトラヒドロコリン系、フェナンスレン系、トリフェノチアジン系染料、及び金属錯体化合物などが挙げられる。また、金属、金属化合物例としては、In、Te、Bi、Se、Sb、Ge、Sn、Al、Be、TeO₂、SnO、As、Cdなどが挙げられ、それぞれを分散混合あるいは積層の形態で用いることができる。更に、上記染料中に高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の材料若しくはシランカップリング剤などを分散混合しても良いし、特性改良の目的で、安定剤(例えば遷移金属錯体)、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などと一緒に用いることができる。

【0023】記録層の形成は蒸着、スパッタリング、CVD又は溶剤塗布などの通常の手段によって行なうことができる。塗布法を用いる場合には、上記染料などを有機溶剤に溶解して、スプレー、ローラーコーティング、ディッピング又はスピンドルコーティングなどの慣用のコーティング法で行なうことができる。用いられる有機溶剤としては、一般にメタノール、エタノール、イソプロパノールなどアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン類、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、四塩化炭素、トリクロロエタンなどの脂肪族ハロゲン化炭素類、ベンゼン、キシレン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの芳香族類、あるいはメトキシエタノール、エトキシエタノールなどのセルソルブ類、ヘキサン、ベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。記録層の膜厚は、100Å～10μm、好ましくは200Å～2000Åが適当である。

【0024】3) 下引き層

下引き層は、①接着性の向上、②水又はガスなどに対するバリヤー、③記録層の保存安定性の向上、④反射率の向上、⑤溶剤からの基板の保護、⑥案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。①の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノマー樹脂、ポリアミド、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコーン、液状ゴムなどの種々の高分子化合物及びシランカップリング剤などを用いることができ、②及び③の目的に対しては、上記高分子材料以外に無機化合物、例えばSiO₂、MgF₂、SiO、TiO₂、ZnO、TiN、SiNなどがあり、更に金属又は半金属、例えばZn、Cu、Ni、Cr、Ge、Se、Au、Ag、Alなどを用いることができる。また、④の

15

目的に対しては、金属、例えばAl、Au、Agなどや、金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系染料などを用いることができる。⑤及び⑥の目的に対しては、紫外線硬化樹脂、熱硬化樹脂、熱可塑性樹脂などを用いることができる。下引き層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適當である。

【0025】4) 金属反射層

金属反射層は単体で高反射率の得られる腐食されにくい金属、半金属などが使用できる。材料例としては、Au、Ag、Al、Cr、Ni、Fe、Snなどが挙げられ、反射率、生産性の点からAu、Ag、Alが最も好ましい。これらの金属、半金属は単独で使用してもよく、2種以上の合金としてもよい。膜形成法としては蒸着、スパッタリングなどが挙げられ、膜厚としては50~5000Å、好ましくは100~3000Åである。

【0026】5) 保護層、基板面ハードコート層

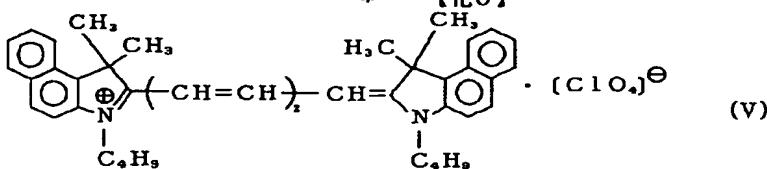
保護層又は基板面ハードコート層は、①記録層（反射吸収層）を傷、埃、汚れなどから保護する、②記録層（反射吸収層）の保存安定性の向上、③反射率の向上などを目的として使用される。これらの目的に対しては、前記の下引き層に示した材料を用いることができる。また、無機材料としてSiO₂、SiO₂なども用いることもでき、有機材料としてポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジンなどの熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。上記材料のうち最も好ましいものは、生産性に優れた紫外線硬化樹脂である。保護層又は基板面ハードコート層の膜厚は0.01~30μm、好ましくは0.05~10μmが適當である。

【0027】本発明において、前記の下引き層、保護層及び基板表面ハードコート層には記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などを含有させることができる。

【0028】

【実施例】以下実施例について本発明を説明するが、本発明これらに限定されるものではない。

【0029】参考例（化合物具体例No. 7の合成方法の例）*



【0034】〈評価〉上記のようにして作製した実施例1~5及び比較例1の記録媒体について、反射率並びに※50を含めて評価した。結果を表2に示す。

16

*水150mlに、15.4gの5-ニトロ-2-アミノフェノールを仕込み、攪拌しながら35%塩酸23.6gを注加する。10°C以下に冷却しながら、水20ml、亜硝酸ナトリウム7.2gの水溶液を加える。同温度で更に2時間攪拌した後、過剰の亜硝酸をスルファミン酸により分解させ、ジアゾニウム液を調製する。次に、水150mlに、1-フェニル-3メチルピラゾロン18.1gを仕込み、攪拌しながら24%苛性ソーダ20g、酢酸ソーダ13.6gを加えて溶解する。この中に碎氷を加え、10°C以下に保ちながらジアゾニウム液を注加し、カップリング反応を行う。反応終了後、濾別しウェットモノアゾ染料を得た。

【0030】ウェットモノアゾ染料をエチレングリコール150mlに分散させ、これに硫酸クロム12gを水50mlに溶解した溶液を加える。苛性ソーダでPHを10~11に調整し、90~100°Cで約10時間反応させ、クロム錯塩染料を得る。得られたクロム錯塩染料を、水200ml、エチレングリコール100mlの混合溶媒中に分散し、ドデシルジエタノールアミン15gを加え、PHを6~7に調整し、60~70°Cで約4時間反応させた。冷却後、更に水を加え希釈し、濾別した。得られた染料は、過剰の無機塩や、アミン等の不純物が含まれるので、各種溶媒による洗浄、再結晶、あるいはカラムクロマトグラム等により精製して、使用することが好ましい。

【0031】実施例1

深さ1400Å、半幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No. 8のメチルセルソルブ溶液をスピナー塗布し、厚さ700Åの記録層を形成し、記録媒体とした。

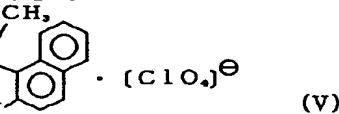
【0032】実施例2~5

実施例1において、化合物具体例No. 8の代わりに、化合物具体例No. 10、No. 11、No. 15、No. 18を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例2~5の記録媒体を得た。

【0033】比較例1

実施例1における化合物具体例No. 8のかわりに、以下に示す化合物（式V）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較用の記録媒体を得た。式（V）で示される化合物は、CD-Rに使用されている色素である。

【化6】



※記録及び再生特性について、耐光テスト及び保存テスト

17

〈測定方法〉

① 記録条件

レーザー発振波長：635 nm
 記録周波数：3.75 MHz
 記録線速：3.0 m/sec

② 再生条件

レーザー発振波長：635 nm
 再生パワー：0.5~0.7 mWの連続光

18

*スキャニングバンド巾：30 kHz

③ 耐光テスト条件

耐光テスト：4万Lux、Xe光、20時間連続
 照射
 保存テスト：85°C、85%RH、720時間放置

【0035】
* 【表4】

| | 初期値 | | 耐光テスト後 | | 保存テスト後 | |
|------|---------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|
| | 反射率 (%) | C/N比 (dB) | 反射率 (%) | C/N比 (dB) | 反射率 (%) | C/N比 (dB) |
| 実施例1 | 26 | 52 | 22 | 50 | 23 | 50 |
| 実施例2 | 27 | 52 | 22 | 50 | 23 | 49 |
| 実施例3 | 26 | 50 | 20 | 48 | 22 | 48 |
| 実施例4 | 26 | 52 | 21 | 49 | 23 | 50 |
| 実施例5 | 27 | 51 | 22 | 50 | 24 | 49 |
| 比較例1 | 11 | 測定 不可能 | 7 | 測定 不可能 | 9 | 測定 不可能 |

【0036】実施例6

深さ1400Å、半幅0.35μm、トラックピッチ1.0μmの案内溝を有する厚さ0.6mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、化合物具体例No.1をメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランの混合溶液に溶解した液をスピナー塗布し、厚さ800Åの記録層を形成し、次いでその上にスパッタ法により金2000Åの反射層を設け、更にその上にアクリル系フォトポリマーにて5μmの保護層を設け、記録媒体とした。

【0037】実施例7~12

実施例6において、化合物具体例No.1の代わりにそれぞれ化合物具体例No.7、No.9、No.12、No.13、No.17、No.19を用いたこと以外※

※は、実施例6と同様にして実施例7~12の記録媒体を得た。

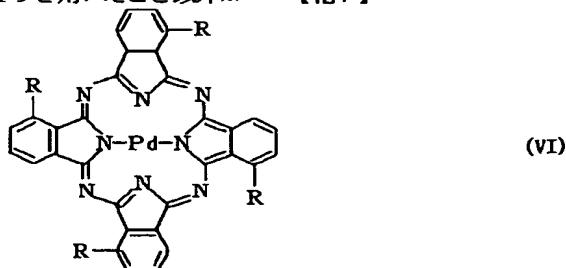
【0038】比較例2

実施例6における有機薄膜として、化合物具体例No.1の代わりに比較例1で用いた前記式(V)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして比較例2の記録媒体を得た。

【0039】比較例3

実施例6における有機薄膜として、化合物具体例No.1のかわりに、下記式(VI)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例6と同様にして比較用の記録媒体を得た。式(VI)で示される化合物は、CD-Rに使用されている色素である。

【化7】



(註) R : -OCH₂-(CH₂)₅-.

【0040】実施例6~12及び比較例2、3の記録媒体に発振波長635 nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザ光を用い、トラッキングしながらE FM信号を記★50

★録し(線速3.0 m/sec、最短マーク長0.4μm)、同じレーザの連続光で再生し(再生パワー0.7 mW)、再生波形を観察した。その結果を表3に示す。

【0041】

* * 【表3】

| | 初期値 | | 耐光テスト後 | |
|-------|------------|------------|------------|------------|
| | 反射率 (%) | 再生波形 | 反射率 (%) | 再生波形 |
| 実施例6 | 6.5 | 明瞭な再生波形 | 6.3 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例7 | 6.3 | 明瞭な再生波形 | 6.2 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例8 | 7.0 | 明瞭な再生波形 | 6.6 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例9 | 6.2 | 明瞭な再生波形 | 6.0 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例10 | 6.1 | 明瞭な再生波形 | 6.0 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例11 | 6.7 | 明瞭な再生波形 | 6.4 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例12 | 6.6 | 明瞭な再生波形 | 6.3 | 明瞭な再生波形 |
| 比較例2 | 5 | 測定不能 同左 | 5 | 測定不能 同左 |
| 比較例3 | 塗膜 不可能 | | | |

【0042】実施例13

深さ1000Å、半値幅0.40μm、トラックピッチ1.1μmの案内溝を有する厚さ1.2mmの射出成形ポリカーボネート基板上に、前記式(V)で示される化合物と化合物具体例No.8とを、重量比(1/1)のメチルシクロヘキサン、2-メトキシエタノール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン混合溶媒に溶解し、スピナーラー塗布して、厚さ1700Åの記録層を形成し、次いで、スパッタ法により金2000Åの反射層を形成して、更にその上にアクリル系フォトポリマーにて5μmの保護層を設け、記録媒体を得た。

【0043】実施例14及び15

実施例13において、化合物具体例No.8の代わりにそれぞれ化合物具体例No.10、No.15を用いたこと以外は、実施例13と同様にして実施例14及び15の記録媒体を得た。

【0044】実施例16及び17

実施例13において、化合物具体例No.8の代わりに※

20※それぞれ化合物具体例No.11、No.18を用い、且つ前記式(V)で示される化合物の代わりに前記式(VI)で示される化合物を用いたこと以外は、実施例13と同様にして実施例16及び17の記録媒体を得た。

【0045】比較例3、4

実施例13において、記録層をそれぞれ前記式(V)で示される化合物のみ、前記式(VI)で示される化合物のみとしたこと以外は、実施例13と同様にして比較例3、4の記録媒体を得た。

30【0046】実施例13～17及び比較例3、4の記録媒体に発振波長780nm、ビーム径1.6μmの半導体レーザ光を用い、トラッキングしながらEFM信号を記録し(線速1.4m/sec)、前記レーザ及び発振波長635nm、ビーム径1.0μmの半導体レーザの連続光で再生し、再生波形を観察した。その結果を表4に示す。

【0047】

【表4】

| | 発振波長780nmレーザ | | 発振波長635nmレーザ | |
|-------|--------------|---------|--------------|---------|
| | 反射率 (%) | 再生波形 | 反射率 (%) | 再生波形 |
| 実施例13 | 72 | 明瞭な再生波形 | 19 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例14 | 71 | 明瞭な再生波形 | 18 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例15 | 71 | 明瞭な再生波形 | 16 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例16 | 70 | 明瞭な再生波形 | 18 | 明瞭な再生波形 |
| 実施例17 | 71 | 明瞭な再生波形 | 16 | 明瞭な再生波形 |
| 比較例3 | 75 | 明瞭な再生波形 | 5 | 再生不能 |
| 比較例4 | 74 | 明瞭な再生波形 | 5 | 再生不能 |

【0048】

【発明の効果】請求項1の光情報記録媒体は、前記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種を記録層中に含有してなるものとしたことから、波長700nm以下に高い光吸収能と光反射性を有しているため、高密度記録が可能な700nm以下の波長域のレーザ光で記録、再生が可能であり、しかも耐光性、保存安定性に優れている。

【0049】請求項2の光情報記録媒体は、前記記録層が前記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種と、680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素との混合層からなるものとしたことから、現状システムでのCD-Rとして使用でき、且つ次世代の高密度光ディスクシステムとなっても、記録された情報を再生することが可能になる。

【0050】請求項3の光情報記録媒体は、前記一般式(1)で示される化合物が、式中R⁹、R¹⁰がハロゲン原子、NO₂基、SO₂HN₂基、又は炭素数1～5のアルキル基で置換若しくは未置換のアリール基であり、且つMが3価のCr、Co又はFeで示されるものとしたことから、溶解性が高く、更に光学特性の優れたものとなるという効果が加わる。

【0051】請求項4の光情報記録媒体は、前記680nm～750nmに最大吸収波長を有する有機色素がベンタメチンのシアニン色素、フタロシアニン色素及びアゾ金属キレート色素の少なくとも1種であるものとした*

*ことから、高品位の信号特性が記録可能となる。

【0052】請求項5の光記録媒体は、記録層が波長630～720nmのレーザ光によって記録されるものであるため、770～830nm対応の光記録媒体に比べ20 1.6～1.8倍の高密度化追記型光記録媒体が得られる。

【0053】請求項6の光情報記録媒体は、前記金属反射層の金属が金、銀及びアルミニウムの少なくとも1種を主成分とするものとしたことから、生産性の良い高反射率化、CD-Rメディア化が可能となる。

【0054】請求項7の光情報記録媒体は、前記保護層が紫外線硬化型樹脂からなるものとしたことから、生産性の良い保護層化したメディア化が可能となる。

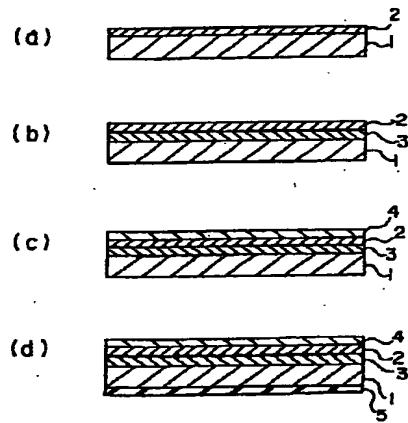
【図面の簡単な説明】
30 【図1】本発明の記録媒体に適用し得る通常の追記型光記録媒体としての層構成例を示す図である。

【図2】本発明の記録媒体に適用し得るCD-R用としての層構成例を示す図である。

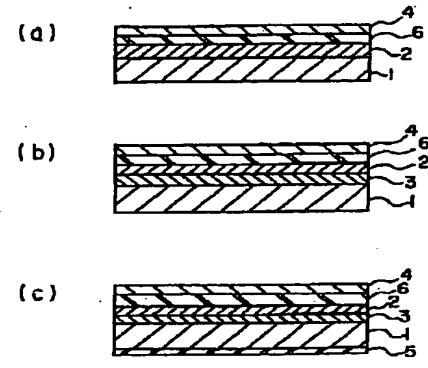
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 下引き層
- 4 保護層
- 5 ハードコート層
- 6 金属反射層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 信夫

神奈川県川崎市幸区堀川町66番2 興和川

埼西口ビル11階 保土谷化学工業株式会社

内